

10/522263
Rec'd PCT/PTO 25 JAN 2005
CT/JP 03/07483

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.06.03

#2

REC'D 01 AUG 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月 6日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-228165
[ST. 10/C]: [JP2002-228165]

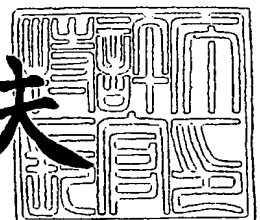
出 願 人
Applicant(s): 株式会社日鉱マテリアルズ

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 TU140805A2

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 14/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 鈴木 了

【特許出願人】

【識別番号】 591007860

【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ

【代理人】

【識別番号】 100093296

【弁理士】

【氏名又は名称】 小越 勇

【電話番号】 0357771662

【選任した代理人】

【識別番号】 230101177

【弁護士】

【氏名又は名称】 木下 洋平

【電話番号】 0334328291

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064194

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9907962

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性酸化物焼結体、同焼結体からなるスパッタリングターゲット及びこれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 相対密度が 93% 以上であることを特徴とする SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体。

【請求項 2】 比抵抗が $500 \mu\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の導電性酸化物焼結体。

【請求項 3】 比抵抗が $300 \mu\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の導電性酸化物焼結体。

【請求項 4】 Bi_2O_3 を 0.3 mol ~ 1.2 mol 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のそれぞれに記載の導電性酸化物焼結体。

【請求項 5】 Bi_2O_3 を 0.5 (超) mol ~ 1.0 mol 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のそれぞれに記載の導電性酸化物焼結体。

【請求項 6】 相対密度が 93% 以上であることを特徴とする SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット。

【請求項 7】 比抵抗が $500 \mu\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 6 記載の導電性酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット。

【請求項 8】 比抵抗が $300 \mu\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 6 記載の導電性酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット。

【請求項 9】 Bi_2O_3 を 0.3 mol ~ 1.2 mol 含有することを特徴とする請求項 6 ~ 8 のそれぞれに記載の導電性酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット。

【請求項 10】 Bi_2O_3 を 0.5 (超) mol ~ 1.0 mol 含有することを特徴とする請求項 6 ~ 8 のそれぞれに記載の導電性酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット。

【請求項 11】 SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の製造に際し、焼結助剤として Bi_2O_3 を 0.3 mol ~ 1.2 mol 添加することを特徴とする SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体又は同焼結体からなるスパッタリングターゲット。

トの製造方法。

【請求項12】 SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の製造に際し、焼結助剤として Bi_2O_3 を0.5(超)mol~1.0mol添加することを特徴とする SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体又は同焼結体からなるスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項13】 SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の製造に際し、焼結温度 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ で焼結することを特徴とする SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体又は同焼結体からなるスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項14】 SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の製造に際し、焼結温度 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ で焼結することを特徴とする請求項11又は12記載の SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体又は同焼結体からなるスパッタリングターゲットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、DRAM、FRAM等の誘電体薄膜メモリーの電極に好適な導電性酸化物焼結体、同焼結体からなるスパッタリングターゲット及びこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、DRAM、FRAM等の誘電体薄膜メモリーの電極としてPt電極が使用されてきたが、Pt電極の触媒作用により強誘電体薄膜が水素劣化することが指摘され、このPt電極に替わるものとして、いくつかの導電性酸化物が提案された。このような導電性酸化物としては、 SrRuO_3 、 SrIrO_3 、 CaRuO_3 、 BaRuO_3 、 Sr_2RuO_4 、 Sr_2IrO_4 などがある。

一方、誘電体材料としてはPTZ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)あるいはBST(BaSrTi_3)が使用されているが、上記導電性酸化物はこれらに対して材質上の適合性があり、しかもバルク抵抗が低いので極めて有望視されている。

【0003】

しかし、上記に挙げた導電性酸化物は、いずれも焼結性が悪いために焼結密度が著しく低いという問題がある。このような低密度の焼結体から得られたスパッタリングターゲットは、該ターゲット中の気孔形態が開気孔となっているため、ターゲット加工時に切削粉等が残り、電極用の薄膜を形成する際のスパッタリング時にパーティクル発生を著しく増加させる問題がある。

また、焼結密度の低いターゲットは、製造工程や操作時さらにはスパッタリング時に割れや欠けが発生し易く、歩留りが低下し、またスパッタリング時にスパッタパワーを上げることができないので、量産コストが低下するという欠点がある。

【0004】

このようなことから、焼結密度を上げるために焼結助剤を添加する提案がなされた。例えば特開 2000-247739 文献には Bi_2O_3 を 0.001 mol ~ 0.5 mol 添加し相対密度を 85% ~ 90% にまで上げる試みがなされている。

しかし、同文献において相対密度を向上させても、最大 90% 以下であって、満足できるターゲット密度の向上が得られているとは言えない。

したがって、依然として薄膜を形成する際のスパッタリング時におけるパーティクル発生が多く、品質及び歩留の低下を効果的に抑制することはできなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の問題を解決するために、 Bi_2O_3 の添加量及び焼結条件を改善することにより、 SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の相対密度の向上を図り、薄膜を形成する際のスパッタリング時におけるパーティクル発生を抑制し、品質及び歩留を向上させた導電性酸化物焼結体、同焼結体からなるスパッタリングターゲット及びこれらの製造方法を提供する課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

1. 相対密度が93%以上であることを特徴とする SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体
 2. 比抵抗が $500\ \mu\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする上記1記載の導電性酸化物焼結体
 3. 比抵抗が $300\ \mu\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする上記1記載の導電性酸化物焼結体
 4. Bi_2O_3 を0.3mol~1.2mol含有することを特徴とする上記1~3のそれぞれに記載の導電性酸化物焼結体
 5. Bi_2O_3 を0.5(超)mol~1.0mol含有することを特徴とする上記1~3のそれぞれに記載の導電性酸化物焼結体
- を提供する。

【0007】

また、本発明は

6. 相対密度が93%以上であることを特徴とする SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット
 7. 比抵抗が $500\ \mu\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする上記6記載の導電性酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット
 8. 比抵抗が $300\ \mu\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする上記6記載の導電性酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット
 9. Bi_2O_3 を0.3mol~1.2mol含有することを特徴とする上記6~8のそれぞれに記載の導電性酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット
 10. Bi_2O_3 を0.5(超)mol~1.0mol含有することを特徴とする上記6~8のそれぞれに記載の導電性酸化物焼結体からなるスパッタリングターゲット
- を提供する。

【0008】

また、本発明は

11. SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の製造に際し、焼結助剤として Bi_2O_3 を0.3mol~1.2mol添加することを特徴とする SrRuO_3 系導

電性酸化物焼結体又は同焼結体からなるスパッタリングターゲットの製造方法

12. SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の製造に際し、焼結助剤として Bi_2O_3 を0.5(超)mol~1.0mol添加することを特徴とする SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体又は同焼結体からなるスパッタリングターゲットの製造方法

13. SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の製造に際し、焼結温度 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ で焼結することを特徴とする SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体又は同焼結体からなるスパッタリングターゲットの製造方法

14. SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の製造に際し、焼結温度 $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ で焼結することを特徴とする上記11又は12記載の SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体又は同焼結体からなるスパッタリングターゲットの製造方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明は、スパッタリングターゲットの材料として、DRAM、FRAM等の誘電体薄膜メモリー用薄膜電極等の形成に利用することができるペロブスカイト型 SrRuO_3 系導電性酸化物に関するものであり、 SrRuO_3 系導電性酸化物の密度向上を目途として改良を重ねた結果、相対密度が93%以上である SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体及びスパッタリングターゲットを得ることが可能となった。本発明は、さらにこれらの製造方法を提供するものである。

本発明の SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体及びスパッタリングターゲットは、比抵抗 $500\mu\Omega\text{cm}$ 以下、さらに比抵抗 $300\mu\Omega\text{cm}$ 以下である材料を得ることができ、電極材料として好適な導電性を得ることができる。相対密度が向上すると比抵抗がさらに減少する傾向がある。

従来の技術において、比抵抗 $500\mu\Omega\text{cm}$ 以下であり、かつ相対密度が93%以上である SrRuO_3 系導電性酸化物は存在せず、本発明において初めて達成されたものである。

【0010】

本発明の SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の製造に際しては、焼結助剤とし

て Bi_2O_3 を $0.3\text{mol} \sim 1.2\text{mol}$ 添加する。好ましくは Bi_2O_3 を 0.5 （超） $\text{mol} \sim 1.0\text{mol}$ 添加して焼結する。これによって、 SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体及びスパッタリングターゲット中には、 Bi_2O_3 $0.3\text{mol} \sim 1.2\text{mol}$ 、好ましくは Bi_2O_3 0.5 （超） $\text{mol} \sim 1.0\text{mol}$ が含有される。

焼結性を改善し、高密度の SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体を得るためには、 Bi_2O_3 を 0.3mol 以上添加することが必要であり、より好ましくは Bi_2O_3 0.5mol を超えて添加するのが望ましい。 Bi_2O_3 0.3mol 未満では、密度 93% 以上を達成することができない。

但し、 SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体及びスパッタリングターゲット中の Bi_2O_3 が増加すると、スパッタ膜中の Bi_2O_3 が増え、比抵抗が高くなる傾向がある。また、 1.2mol を超えると、スパッタ膜中に第2層ができ、これがBSTO膜あるいはPZT膜との界面にBi化合物が生じ、誘電特性を低下させる問題を生ずる。以上から、添加量の上限を 1.2mol 、より好ましくは 1.0mol とした。

【0011】

さらに、 SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の製造において、焼結温度 $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼結することが望ましい。焼結温度 1400°C とすることにより焼結性を著しく改善することができ、高密度ターゲットを製造することができる。

焼結温度が 1700°C を超えると RuO_2 の蒸発が激しくなり、 Sr_2RuO_4 が生成し、導電性が低下するので、 1700°C 以下とする必要がある。

以上によって得られた相対密度が 93% 以上である高密度 SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体ターゲットは、該ターゲット中の気孔形態が閉気孔となっている（開気孔が残存していない）ため、ターゲット加工時の切削粉等が残存することがなく、スパッタリングによる電極用の薄膜を形成する際に、パーティクル発生を著しく減少させることができる。

高密度ターゲットは、上記のように比抵抗を減少させる効果があり、また製造工程や操作時さらにはスパッタリング時に割れや欠けが発生することなく、製品

歩留りを向上させることができるといいう著しい利点がある。さらに、スパッタリング時にスパッタパワーを上げることができ生産コストも向上させることができるという効果がある。

【0012】

【実施例及び比較例】

次に、実施例について説明する。なお、本実施例は発明の一例を示すためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に含まれる他の態様及び変形を含むものである。

【0013】

(実施例1～3、比較例1～2)

純度5N(99.999%)の SrCO_3 粉及び純度4N(99.99%)の RuO_2 粉を出発原料とし、両粉末をモル比1:1となるように秤量後、純水を媒体としてボールミル混合した。得られたスラリーを乾燥した後、大気中、 $1000^\circ\text{C} \times 10$ 時間の条件で熱合成を行い、 SrRuO_3 単相粉末を作製した。

次に、純度4Nの Bi_2O_3 粉末を SrRuO_3 粉末に対し、0(無添加)、0.2、0.5、0.8、1.0及び1.2モル%添加してそれぞれ個別の試料とし、これらを再びボールミルで混合・粉砕を実施した。

この混合スラリーを乾燥した後、有機バインダーを添加して一軸プレス成形で予備成形した後、 $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力でCIP成形した。各成形体を半密閉のアルミナ容器内にセットし、 1300°C (比較例1)、 1400°C (実施例1)、 1600°C (実施例2)、 1700°C (実施例3)、 1750°C (比較例2)で焼成した。

焼結後、焼結体の表面から RuO_2 欠損層を除去した後、密度及び比抵抗を測定した。その結果を表1に示す。

【0014】

【表1】

	焼成温度 (°C)		Bi2O3添加量(mol%)							
			0.0	0.2	0.3	0.5	0.8	1.0	1.2	
比較例1	1300	相対密度(%)	55	72	84	88	90	91	90	
		比抵抗判定	×	×	○	○	○	○	○	
実施例1	1400	相対密度(%)	62	75	93	94	95	97	97	
		比抵抗判定	×	×	○	○	○	○	○	
実施例2	1600	相対密度(%)	68	80	94	95	96	97	97	
		比抵抗判定	×	○	○	○	○	○	○	
実施例3	1700	相対密度(%)	73	83	94	95	95	96	95	
		比抵抗判定	×	○	○	○	○	○	○	
比較例2	1750	相対密度(%)	69	75	91	92	93	91	92	
		比抵抗判定	×	×	×	×	○	×	×	

比抵抗判定: 比抵抗 $300\mu\Omega\text{cm}$ 以下を○, 以上を×で示す.

【0015】

表1において、○印は比抵抗 $300\mu\Omega\text{cm}$ 以下であることを示すが、比較例1の焼成温度 1300°C においても、 Bi_2O_3 添加量が多い場合は、 $300\mu\Omega\text{cm}$ 以下を示すが、93%以上の十分な密度が得られていないことが分かる

しかし、実施例1～3である 1400°C ～ 1700°C では93%以上の十分な密度が得られている。比較例2に示すように、 1750°C の焼成温度で一部、93%の高密度焼結体を得られているが、上記のように、焼結温度が 1700°C を超えると RuO_2 の蒸発が激しくなり、 Sr_2RuO_4 が生成し膜の性質が変化するという問題があるので、避ける必要がある。

1700°C で焼成した場合の Bi_2O_3 添加量と相対密度の関係は、図1に示すように、相対密度は添加量0.3mol%以上で93%以上となり、 Bi_2O_3 添加量の増加と共に、相対密度が上昇する傾向にある。

また、 1700°C で焼成した場合の Bi_2O_3 添加量と比抵抗の関係を同様に図1に示す。この図1に示すように、 Bi_2O_3 添加量0.2mol%以上で、比抵抗が $300\mu\Omega\text{cm}$ 以下を達成することができる。

【0016】

次に、 1700°C で焼成した Bi_2O_3 添加量0.2、0.3、0.8mol%の焼結体を、機械加工により $\phi 200\text{mm} \times 6\text{mm}$ のターゲットに作製した。

このようにして作製したターゲットを用いてスパッタリングを行い、6インチ型ウエハー上のパーティクルを測定した。この結果0.3 μm 以上の寸法のパーティクルがそれぞれ89、14、13ヶであった。

本発明の範囲内に入るターゲットの相対密度はいずれも93%以上であり、またパーティクル数は20ヶ以下であった。そして、 1400°C ～ 1700°C での最適な焼結条件下で、相対密度の向上を達成することができた。

しかし、本発明の範囲を外れる密度が低い焼結体ターゲットは、パーティクルの発生も多いという結果となった。

以上から、本発明の実施例の優位性は明らかであり、優れた特性を有することが分かる。

【0017】

【発明の効果】

本発明の相対密度が93%以上である高密度 SrRuO_3 系導電性酸化物焼結

体ターゲットは、該ターゲット中の気孔形態が閉気孔となっている（開気孔が残存していない）ため、ターゲット加工時の切削粉等が残存することがなく、スパッタリングによる電極用の薄膜を形成する際に、パーティクル発生を著しく減少させることができる。

また、高密度ターゲットは、比抵抗をより減少させる効果があり、また製造工程や操作時さらにはスパッタリング時に割れや欠けが発生することなく、製品歩留りを向上させることができという著しい利点がある。さらに、スパッタリング時にスパッタパワーを上げることができ生産コストも向上させることができるという優れた効果がある。

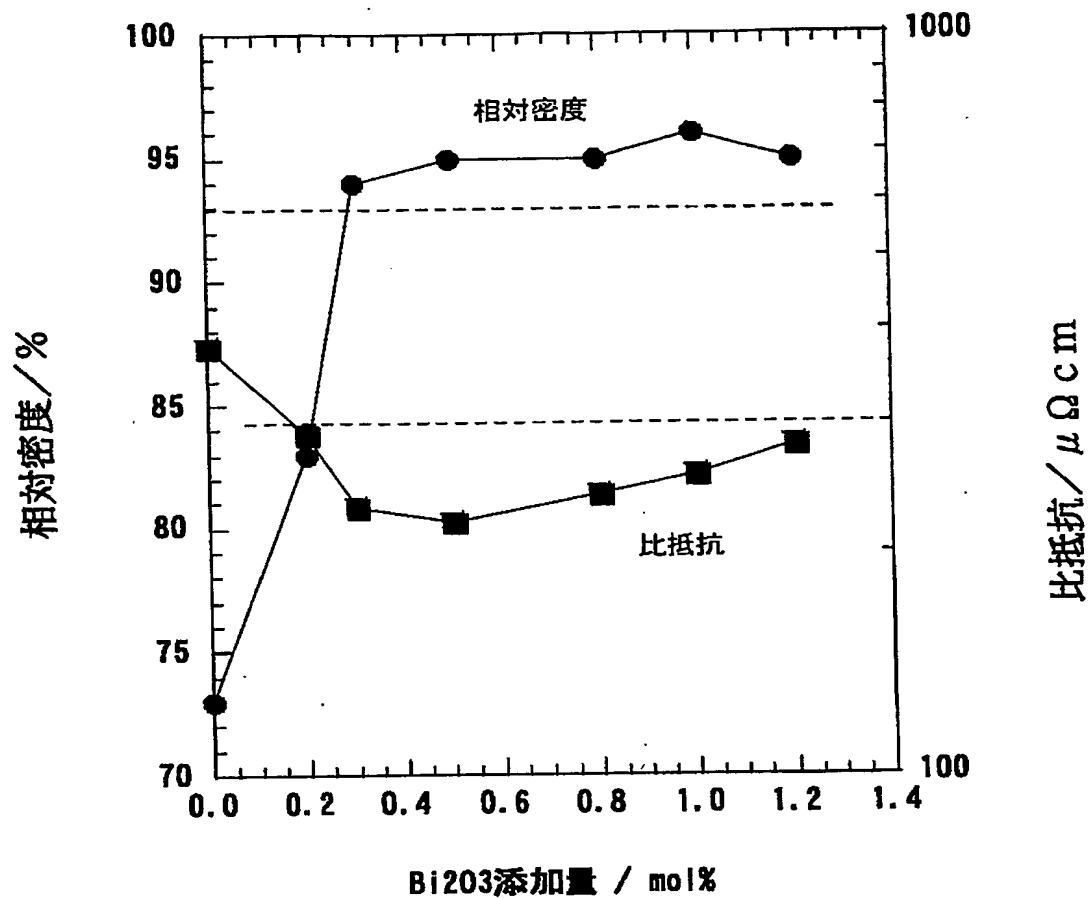
【図面の簡単な説明】

【図1】

1700°Cで焼成した場合の Bi_2O_3 添加量と比抵抗及び相対密度との関係を示す図である。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約書】

【課題】 Bi_2O_3 の添加量及び焼結条件を改善することにより、 SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体の相対密度の向上を図り、薄膜を形成する際のスパッタリング時におけるパーティクル発生を抑制し、品質及び歩留を向上させた導電性酸化物焼結体、同焼結体からなるスパッタリングターゲット及びこれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 相対密度が93%以上であることを特徴とする SrRuO_3 系導電性酸化物焼結体。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-228165
受付番号 50201162555
書類名 特許願
担当官 第五担当上席 0094
作成日 平成14年 8月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月 6日
【特許出願人】
【識別番号】 591007860
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ
【代理人】 申請人
【識別番号】 100093296
【住所又は居所】 東京都港区西新橋三丁目4番1号 西新橋佐藤ビル七階
【氏名又は名称】 小越 勇
【選任した代理人】
【識別番号】 230101177
【住所又は居所】 東京都港区西新橋三丁目4番1号 西新橋佐藤ビル7階
【氏名又は名称】 木下 洋平

次頁無

特願 2002-228165

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[591007860]

1. 変更年月日

1999年 8月 2日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

株式会社日鉱マテリアルズ